

## 方法介绍

应用玻璃碳电极伏安法测定  
锰有机络合物的稳定常数

保学明

(中国科学院南京土壤研究所)

土壤中金属离子有机络合物稳定常数的测定,在土壤学研究中有多方面的意义。例如,土壤中铁、锰络合物的稳定性与铁、锰的移动,对植物的有效性及毒性均有密切的关系。由于土壤体系的复杂性,使金属离子的有机络合物稳定常数的测定难于取得满意的结果。土壤学上常采用离子交换法或电位滴定法,近年来也有用离子选择性电极的。锰离子在碳电极上可以产生明显的阳极波,因此我们试用玻璃碳电极伏安法,对锰的有机络合物的稳定常数进行了研究。

## 一、原理

锰离子与不同量的络合剂络合后,应用示波极谱伏安法测定其峰电位的变化值,用下式计算稳定常数  $\log K$  和  $\bar{n}$  值<sup>[1]</sup>。

$$\Delta E_p + 0.059 \log \frac{i_{Mn}}{i_{MnL}} = 0.059 \bar{n} \log(L) + 0.059 \log K$$

式中:  $\Delta E_p$ ——配位基存在下峰电位的变化;

$i_{Mn}$ —— $Mn^{2+}$ 的峰电流;

$i_{MnL}$ —— $Mn^{2+}$ 在配位基存在下的峰电流;

$\bar{n}$ ——平均配位数;

L——游离配位基的浓度;

K——表观稳定常数。

## 二、影响因素

1. 玻璃碳电极的表面状况 玻璃碳电极在测定过程中,由于金属的淀积,峰电流随着测定次数的增加而降低,峰电位也有变低的趋势。这种影响在锰离子浓度较高时尤为显著(图1)。为了消除这种影响,可以在每次测定后用滤纸擦拭电极表面,将粘附于其上的淀积物擦去,使电极表面光洁。由图1可见,采用这种措施后,可以得到重现的结果。

表1 不同pH条件下锰的有机络合物的  
峰电位和峰电流

pH	峰电位 (伏)	峰电流 (微安)
6.24	0.75	23.4
6.86	0.61	22.8
7.72	0.49	22.5

表2 锰络合物的稳定常数与pH的关系

pH	$\log K$
6.5	2.7
7.1	4.4
7.5	4.1

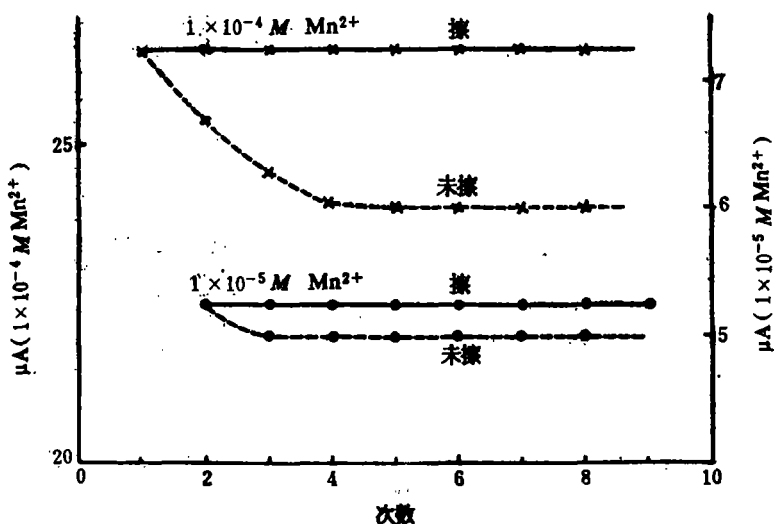


图1 擦拭对电极峰电流的影响

2. pH 在离子强度和温度相同的情况下,以 $0.2M NH_4Ac$ 为底液,测定不同pH条件下锰与紫云英分解产物的络合物的峰电位与电流,结果如表1。由表可见,峰电位随pH的增高而降低,但峰电流的变化不大。

关于锰络合物的稳定常数与pH的关系,我们应用紫云英分解产物与 $Mn^{2+}$ 络合后,在不同pH条件下测定  $\log K$ ,结果列于表2。结果表明,在中性条件下的表观稳定常数( $\log K$ )最大。

3. 温度 试验结果表明,在 $0.2M NH_4Ac$ 的底液中, $Mn^{2+}$ 离子与紫云英分解产物的络合物的峰电位和峰电流有随温度的增高而增高的趋势(表3)。

但是在不同量紫云英分解产物与锰络合的系列溶液中,测得的  $\log K$  值未受温度的显著影响。在 $15^\circ-28^\circ C$ 的范围内, $\log K$ 为4.1—4.2(图2)。

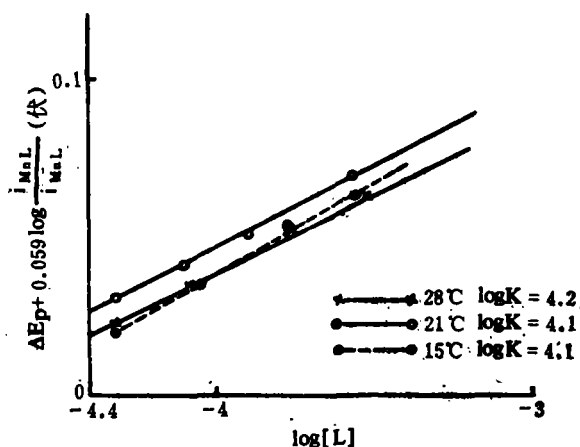


图2 温度对 $\log K$ 的影响(pH7.5)

表3 温度对峰电位和峰电流的影响

温度 (°C)	峰 电 位 (伏)	峰 电 流 (微安)
14	0.45	17.4
16	0.46	18.0
20	0.50	19.2
23	0.50	21.0

表4  $NH_4Ac$  浓度对峰电位和峰电流的影响

$NH_4Ac$ 浓度 (M)	峰 电 位 (伏)	峰 电 流 (微安)
0.1	0.42	25.0
0.2	0.46	24.0
0.5	0.50	21.0
1.0	0.56	18.0

4. 离子强度 我们在含一定量的 $Mn^{2+}$ 的溶液中, 用 pH7.0 的  $NH_4Ac$  溶液调节不同的离子强度, 在有绿肥分解产物存在的条件下, 测得的峰电位和峰电流如表 4。

为了使测定时条件一致, 采用的底液, 控制在 0.2M 的离子强度。

### 三、测定和计算

根据以上的试验结果, 提出如下的测定方法。

应用固体玻璃碳电极和 SJP-1A 型示波极谱仪测定, 底液为 0.2M  $NH_4Ac$  溶液, 锰的浓度控制在  $10^{-5}$ - $10^{-4}M$ 。pH 调至中性。锰与络合剂络合完全后, 测定不同浓度的络合剂溶液中的峰电位移动及峰电流数, 以  $\Delta E_p + 0.059 \log \frac{i_{Mn}}{i_{MnL}}$  对络合后的络合剂浓度 [L] 的对数值作图。从截距求得  $\log K$  值, 从斜率可计算出  $\bar{n}$  (图 3) [2]。

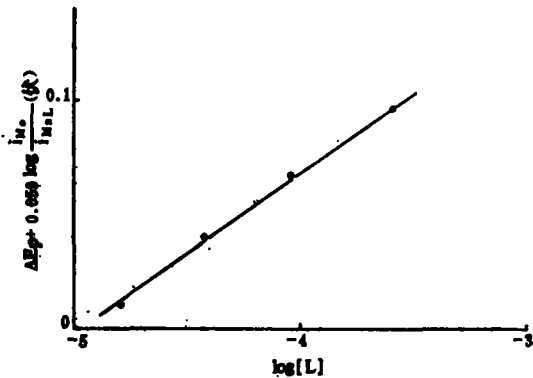


图 3 箭舌豌豆分解产物与锰络合物的稳定常数

表 5 不同有机物培养液的锰络合物的稳定常数

有 机 物	logk			
	2-3天	5-6天	12-14天	20天以上
箭舌豌豆	5.0	6.0	3.0	—
苕 子	5.0	5.4	3.0	3.0
紫 云 英	4.7	4.8	3.0	2.9
稻 草	4.0	4.0	2.7	2.9
苕子+高岭土	3.8	4.1	3.8	2.6
紫云英+高岭土	3.5	4.1	3.3	2.5
稻草+高岭土	3.0	3.3	2.9	2.5

由于我们使用绿肥分解产物为络合剂, 其组成甚为复杂, 与锰络合的机理也不清楚, 所以测得的  $\log K$  值称为表观平均稳定常数。

### 四、应用举例

应用丙二酸与  $Mn^{2+}$  在 0.2M  $NH_4Ac$  为底液, pH6.84, 21℃ 的情况下以上述方法测定稳定常数, 求得  $\log K$  值为 3.2, 结果与 Stock 测得的锰丙二酸络合物的  $\log K$  值 3.23 相接近 [3,4]。

应用不同种类的绿肥培养液或加土的培养液, 在不同分解期测定  $\log K$  值, 其结果列于表 5。

从表 5 可以看出, 根据用此法测得的

表 6 几种有机络合物的平均配位数 ( $\bar{n}$ )

有 机 物	分解前期	分解后期
紫 云 英	0.9	0.8
苕 子	0.9	1.0
羊 卵 草	1.0	1.0
苍 麻	0.9	1.0

$\log K$  值可以区分不同绿肥在不同分解时期的产物与锰的络合能力的差异。

关于绿肥分解产物的配位基与锰络合的配位数, 从  $\bar{n}$  看来, 多为 1 或接近 1 (表 6)。

从以上结果可见, 应用示波极谱伏安法可以满意地测得锰有机络合物的稳定常数, 并可求得有机络合物的平均配位数。与离子交换法和电位滴定法相比, 大大节省了时间且试剂用量很小, 一般试验室条件下即可进行测定。

### 参 考 文 献

[1] Inczedy, J., Analytical Application of Complex Equilibria, P. 147, Ellis horwood chichester, 1976.

# 土壤络合态铁测定中某些问题的探讨

朱韵芬 王振权

(中国科学院南京土壤研究所)

用pH10焦磷酸钠提取土壤样品,以邻菲罗啉比色法测定络合态铁。在提取黄壤、灰化土、草甸土时,由于有机质含量较高的影响,使大多数浸出液呈深褐色。必须将有机质氧化,使待测液清亮无色,才能比色测定。在采用高锰酸钾冷消化处理后<sup>[1]</sup>,待测液很容易引起沉淀,严重影响比色。另外,使用邻菲罗啉比色法,显色时间冗长(24—32小时),结果重现性较差。针对这些问题,进行了试验,现将结果介绍如下。

## 一、试验结果与问题讨论

(一)显色酸度试验 通常在有机质含量不高,不需要用高锰酸钾冷消化的情况下,邻菲罗啉的显色酸度范围较宽,一般为pH 2—9<sup>[2]</sup>,均对结果没有影响。而当溶液中有机质高,需经高锰酸钾冷消化时,待测液的酸度则对显色有明显影响。在酸性条件下,用高锰酸钾氧化有机质的同时也将焦磷酸盐水解成正磷酸盐。这些正磷酸盐在一定酸度条件下与铁、铝和锰等所形成的化合物产生沉淀而影响比色。

为此,我们进行了不同显色酸度对铁标准溶液回收率影响的试验。其方法是在50毫升量瓶中,加入2毫升0.1M  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , 2 ppm Fe标准液,加5%  $\text{KMnO}_4$  3滴和1:1  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (不同滴数)冷消化,加5毫升10%醋酸钠,20毫升0.1%邻菲罗啉显色,其中除 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 可变,其它都为固定量,最后定容、测定pH及进行比色。空白设有加入标准Fe,其它处理相同(表1)。结果表明,当酸度在pH 4以上时,待测液就产生沉淀,即使是空白也发生混浊现象。而在pH 2—3.5之间,则溶液清亮,铁的回收率符合要求。表中显色酸度对铁回收率的影响,虽然表现为正误差(溶液混浊产生的),但通过对溶液中沉淀的分析测定说明沉淀中有铁存在(在空白的沉淀中有锰)。因此,实际上对铁回收率的影响,在显色液混浊时为正误差,澄清后(沉淀后)为负误差。通过试验,我们认为显色酸度应以pH 2—3.5最为适宜。

[2] Bao Xueming, Ding Changpu, Yu Tianren, Zeitschrift Für Pflanzenernährung und Bodenkunde, 146: 285—294, 1983.

[3] Stock and Davices, J. Chem. Soc., 1371, 1949.

[4] J. 海洛夫斯基等(汪尔康译), 极谱学基础, 科学出版社, 1966.